

19 Federal Republic  
of Germany

12 **Patent Specification**  
10 **DE 199 00 492 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 05 D 7/26**  
B 05 D 7/02  
B 05 D 5/00  
C 09 D 183/08

German Patent  
and  
Trademark Office      21 File:      199 00 492.7  
                          22 Date filed:      8 January 1999  
                          43 Date laid open:      13 July 2000

71 Applicant:  
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und  
Innovation<sup>1</sup> mbH, 45772 Marl, DE

72 Inventors:  
//as stated//

**The information in the following has been taken from documents submitted by Applicant**

Application for examination in accordance with §44 Patent Act

54 Hydrophilization method for polymer substrates

57 The invention is a method for producing durable hydrophilic coatings on polymer substrates, whereby the polymer substrate is first reacted with a silane derivative and then with a hydrophilic or latent hydrophilic compound, and the surface of the polymer substrate after the reaction has a structure with the silane derivative. The invention furthermore relates to the use of the coated polymer substrates and to products manufactured from coated substrates.

---

<sup>1</sup> Translator's note: CREAVIS Company for Technology and Innovation

## Specification

The invention relates to a method for durable hydrophilic coating of polymer substrates, use of said coated polymer substrates, and products manufactured from coated polymer substrates.

Polymers that are employed in physiologically sensitive areas such as the eyes must combine a variety of properties. For instance, in addition to good optical properties such as for example high transparency and a high refractive index, contact lenses must have a plurality of other properties in order to support the eye for long periods and not damage the eye. The lenses should preferably fit the eye with the greatest possible flexibility, should be chemically inert, and should be very comfortable for the wearer so that the eye is not irritated, even when the contact lenses are worn for lengthy periods.

Irritation to the eye is primarily caused by a lack of oxygen to the cornea or by mechanical stress to the cornea such as can occur with hard contact lenses, for instance. In addition, poor wettability of the lens material by the lacrimal fluid leads to intolerance in the eye. The consequence of this lack of hydrophilia is that the surface of the lens is not wetted and leads to breaks in the film of tears. The film must remain intact in order to provide undistorted vision. The film of tears that is produced on the cornea of the human eye also protects against friction caused by the contact lenses. A break in the film therefore leads to irritation and shortens the wear-time of the contact lens.

Among the various materials for contact lenses that largely combine these required properties, polysiloxanes have particularly proved themselves.

Contact lenses made of polysiloxanes are flexible, have good optical properties, are chemically and biologically inert, and demonstrate excellent oxygen permeability. The pronounced hydrophobia of this material is disadvantageous. The hydrophobic character and mobility of the polysiloxane chains cause a rapid and strong interaction with the substances in the lacrimal fluid. Untreated hydrophobic polysiloxane lenses are therefore rapidly coated, especially by lipids from the tears, which causes them to become cloudy and opaque. In addition, dehydration occurs that can lead to the lens adhering strongly to the cornea of the eye. This phenomenon is known as the "suction-cup effect." It then leads to irritation of the eye, even corneal damage, and thus makes wearing the lens uncomfortable or even make the lens unusable or intolerable. Therefore such contact lenses must be treated prior to application to the eye so that permanent wetting with the lacrimal fluid is ensured.

A plurality of methods for improving the hydrophilic properties of polysiloxane lenses have been developed for avoiding these disadvantages.

For instance, in EP 0 643 083 Robert et. al. describe a method for forming a hydrophilic IPN (interpenetrating network) on a contact lens, whereby a silicon lens is swollen in a solution of acrylic acid, an unsaturated cross-linker, and a photoinitiator in a suitable solvent such as, for instance, hexane, and polymerized by means of UV radiation.

In addition, in US 3 916 033 and US 4 099 859 Merril et. al. describe a method in which a hydrophilic coatings [sic] can be applied to silicon elastomer contact lenses by means of high-energy ionizing radiation by grafting.

Aside from the complex equipment required, these methods suffer from the disadvantage that the radiation can discolor and deform the contact lenses.

Furthermore suggested is to graft hydrophilic monomers on the lens surface by treating in gas plasma. Chen et. al. describe such a method, also known as plasma grafting, in US 4 143 949. In addition to requiring expensive and complex equipment, it is difficult to control the coating thickness. Furthermore, unreacted monomers in the coating lead to irritation to the eye. Also, such coatings are not always durable.

Furthermore developed were methods for hydrophilizing contact lenses, in which methods a hydrophilizing agent is merely applied adsorptively to or into the contact lens material. For instance, EP 0 713 106 describes a method for hydrophilizing contact lenses, whereby the side facing away from the eye is coated with a hydrophilic polysilicon oil, a polysaccharide, or denatured collagen. A disadvantage to such coatings is that the durability in solution is limited. In particular, the surface of the lens rapidly loses its hydrophilia when the lens is cleaned mechanically with the fingers.

EP 0 599 150 teaches a method in which a substrate is first treated with chlorosilanes. The chlorosilanes are adsorbed and then hydrolized. An additional layer, e.g., saccharine, polyether, or polyvinylamine can be chemically bonded to this layer. This method is in particular used on glass as a substrate since the chlorosilanes bond to the substrate via functional groups.

If substrates are coated without functional groups, the substrate must be activated, for instance with UV radiation, prior to coating.

US 5 736 251 describes a method for improving the glidability of polymers. After an additional activation, if one is necessary, the polymers are treated with cross-linkable silanes and then hardened in the presence of water and if necessary a catalyst. This forms a thick cross-linked layer of siloxane that under certain conditions can also have island-like elevations. The glidability of the polymers thus modified depends on the type and length of the substituents of the silane, whereby substituents with more than 10 C atoms are less effective than short-chain substituents. In addition, polymers thus coated also do not demonstrate any hydrophilization of the surface.

The object of the present invention was therefore to provide a method for durable hydrophilic coating of polymers, which method is simple to perform and yields coatings that can also be used in physiologically sensitive areas (e.g., eyes).

Surprisingly, it was found that polymer substrates can be hydrophilically coated in a simple manner by successive reacting

[page 3]

with functionalized silane derivatives and a hydrophilic or latent hydrophilic compound.

Latent hydrophilic compounds in the sense of the present invention are compounds that do not obtain a hydrophilic character until they undergo a chemical reaction. Examples of such latent hydrophilic compounds are carboxylic acid esters, which can be converted to the hydrophilic carboxylic acids by saponification. Another example of latent hydrophilic compounds are epoxides, since by reacting with the functionalized silane derivative the epoxide ring is opened and a hydrophilic hydroxy group is released as final group.

The subject of the present invention is therefore a method for producing hydrophilic coatings of polymer substrates, whereby the polymer substrates are first reacted with a silane derivative of Formula (I)



where

$o = 0$  to 2

$n = 0$  to  $(3-o)$

$m = 0$  to 5

$R^1, R^2, R^3, = C_1 - C_{12}$  alkyl group,  $C_2 - C_{12}$  alkylene group, phenyl group or phenylalkyl group, whereby  $R^2$  and  $R^3$  are each equal to or different from  $R^1$ ,

$Y = HS-, H_2N-, HR^1N-, R^1_2N-, Cl-, Br-, I-, -CN, R^1S-, -CH_2-CH_2-$   
 $-SO_2Cl, -NCO, -CO_2R^1, -SCN$

$Z = -S-, -O-, R^1N-, HN-,$

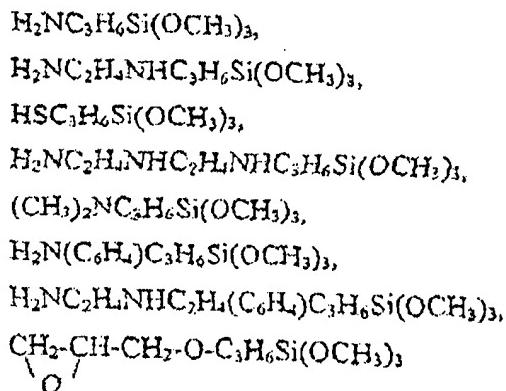
$X = F-, Cl-, Br-, I-, R^4O-, HO-, H-, .NR_2^1$

where  $R^4 = C_2 - C_6$  alkyl group  
 $C_2 - C_8$  alkoxy group,  
 $C_5 - C_7$  cycloaliphatic group  
 $-C(O)R^1$   
 $-Si(CH_3)_3$   
phenyl group or phenylalkyl group

and then are reacted with a hydrophilic or latent hydrophilic compound, whereby the surface of the polymer substrate after reacting with the silane derivative has a structuring.

Latent hydrophilic compounds in the sense of the present invention are compounds that have no or only minor hydrophilic properties and through which the inventive coating reaction or a follow-on reaction of hydrophilic character is obtained. Epoxides are examples of latent hydrophilic compounds.

The following silane derivatives are particularly suitable for performing the inventive method:



A further subject of the present invention is the use of polymer substrates that were coated in accordance with claims 1 through 6 for manufacturing products for use in the fields of foods and luxury goods technology, water technology, biotechnology, hygiene, and in particular medical technology.

Also subject of the present invention are products that were coated entirely or in part in accordance with claims 1 through 6 and that are used in the fields of foods and luxury goods technology, water technology, biotechnology, hygiene,

[page 4]

and in particular medical technology. The inventive method offers pronounced advantages compared to the conventional methods:

The silane derivatives used do not form a continuous film on the substrate surface; rather, they form isolated drops. These drops can have diameters of approx. 0.1 – 30 µm, are closely distributed, and are bonded securely, sometimes covalently, to the substrate surface. The mean drop diameter can be adjusted by varying the coating parameters. Located on the surface of the drops are the functional groups (Y in Formula I) of the silane derivative employed, which are accessible there for an additional chemical

reaction. If these groups are now reacted with a monomer or polymer hydrophilic or latent hydrophilic compound, the result is a chemical or physical bonding of this compound via the silane derivative to the substrate.

The formation of the drops effects a microstructuring of the substrate surface and connected with this a macroscopic surface hydrophilization. However, enough untreated sites remain on the surface that the physiological or mechanical properties of the polymer substrate are not changed substantially.

The use of the silane derivative on the substrate surface preferably occurs in solution. The solvent can also be an additional swelling agent. Solutions in the range of 0.1 – 5.0 vol% silane derivative, preferably in hexane, as solvent have proved themselves in practice. But other solvents that swell the substrate can be used in the inventive method, such as tetrahydrofuran, cyclohexane, or toluene.

The substrate to be treated is dipped into such a solution of the silane derivative at room temperature for approx. 1 second to 10 minutes or until the substrate is completely swollen, preferably 1 – 150 seconds, and is then dried.

It is not necessary to maintain a particular temperature during the drying process; in most cases room temperature (20 – 25 °C) is adequate. However, it is advantageous to link temperature to the vapor pressure of the solvent in the range of 0 to 40 °C during drying. The drying process can be performed under a protective gas or even in air, whereby a dust-free atmosphere is recommended.

In certain cases in which only desired surfaces are to be treated the dipping can also be partial dipping. As an alternative to dipping, the silane derivative can also be applied by spraying or brushing it on.

However, the silane derivative can also be deposited from the gas phase on the substrate surface without using solvent. This may require lengthier reaction or swelling times; the drying step can be omitted in this case.

Once the polymer substrate has been reacted with the silane derivative in accordance with Formula I, the layer of drops thus obtained can be hydrolyzed. This hydrolysis can occur during or even after the drying. It is useful for the hydrolysis to occur during drying in air since the water content of the air generally enables extensive hydrolysis. Another option is to perform a mild water vapor treatment of the coated substrate after drying. The hydrolysis should be as complete as possible. Since even pronounced hydrophobic polymer substrates can be coated by means of the inventive method, incomplete hydrolysis can also be expected. Hydrolysis times of 4 hours in air have proved themselves in practice. A treatment time of approx. 2 hours can be assumed for water vapor treatment. Drying at 40 – 150 °C, preferably 70 – 130 °C, can follow hydrolysis of the coated substrate.

After reacting the polymer substrate with the silane derivative, hydrolysis, and any final drying at elevated temperature, treatment with the hydrophilic or latent hydrophilic compound is performed.

In the inventive method, all hydrophilic or latent hydrophilic compounds can be used that after the treatment with the silane derivative enter into an ionic, adsorptive, and/or covalent bond and that provide sufficient wetting with water either directly or after an additional chemical reaction. In the case of epoxides, in particular ethylene oxide, opening the ring of the epoxide initiates polymerization of the epoxide to the functional group Y of the silane derivative. The result is a polyether chain with a hydroxyl group as final group.

Among the proven hydrophilic or latent hydrophilic compounds are ethylene oxide, propylene oxide, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyacrylic acid, polyacrylic acid ester, polyvinyl alcohol, polyvinylamine, polymethacrylic acid ester, polymethacrylic acid, polyether, polyvinyl lactams, polymethacrylamines, saccharides, polyacrylamides, polymethacrylamides, maleic acid anhydride copolymers, or mixtures of these compounds.

Reacting with acid chlorides, inorganic acids or organic acids is the equivalent of treatment with polymer or monomer compounds as hydrophilic or latent hydrophilic compound. When treating with acids, corresponding ionic compounds form. During the reaction of, for instance, an amino function of the silane derivative with acetic acid, the corresponding ammonium acetate forms the hydrophilic surface.

The hydrophilic or latent hydrophilic compounds are usefully applied in solution, e.g., from an aqueous or alcoholic solution. Treatment times are from 1 to 60 minutes; temperatures are between 20 and 90 °C.

Drying at 20 to 150 °C, preferably 50 to 130 °C, most preferably 80 to 120 °C, can follow the reactions of the polymer substrate with the silane derivative in accordance with Formula I and the hydrophilic or latent hydrophilic compounds. In some cases drying can be followed by hydrolysis or another chemical reaction, e.g., saponification for improving the hydrophilic properties.

During the reaction of the hydrophilic or latent hydrophilic compound with the substrate that has already been coated or even during the subsequent drying, this compound binds via the silane derivative to the polymer substrate. This can occur chemically or purely physically. In the case of treating, for instance, amino groups of the silane derivative with carboxylic acid anhydrides or carboxylic acids, a chemical bond via amide functions should be assumed in addition to an ionic bond.

By means of the inventive method all polymer substrates can be coated that are compatible with the silane derivative or its solution. Polysiloxanes such as

polydimethylsiloxane, polyurethanes, polyamides, polyester, polyethylene, polypropylene, polystyrene,

[page 5]

polyvinylchloride, synthetic and natural rubber, polycarbonate, or polymethylmethacrylate can be used as polymer substrate in the inventive method. The substrates can be coated as granulate, semi-finished product, or finished product. In the case of granulate or semi-finished product, attention must be paid to the mechanical properties of the coating during further processing. If finished products such as contact lenses are coated, intentional dipping, spraying, brushing, or vapor-deposition can be used to coat selected parts of the product.

Products that can be coated either entirely or partially with the inventive method are, for instance, textiles, furniture and equipment, pipes and tubes, plastic-coated cable, flooring, wall and ceiling coverings, containers, packaging, window frames, telephone receivers, toilet seats, door handles, grips and straps on public transportation vehicles, and medical technology items.

Medical technology items are, for instance, drainages, guide wires, cannulae, intraocular lenses, stents, vessel prostheses, prosthetic joints, bone replacement materials, prosthetic ligaments, dental prostheses, blood bags, suture materials, bandaging materials, fleece products, surgical instruments, skin implants, breast implants, medical tubing, catheters, and contact lenses.

The following examples explain the present invention in greater detail, but do not restrict its scope.

### Examples

#### Manufacturing the coating solution

##### Variation 1

N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan<sup>2</sup> is mixed in a plurality of concentrations with anhydrous n-Hexane in air at room temperature. The solution produced in this manner can only be used for a short time, since after approx. 30 minutes humidity in the air causes hydrolysis and wetting of the silane, which is evidenced by the occurrence of turbidity.

##### Variation 2

---

<sup>2</sup> Translator's note: Translator was unable to confirm English equivalent. Probably: N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, which will be used hereinafter.

N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane is mixed in a plurality of concentrations with anhydrous n-Hexane at room temperature under a protective argon gas atmosphere. The solution produced in this manner can be used for an extended period.

#### Variation 3

N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane is mixed in a plurality of concentrations with anhydrous cyclohexane at room temperature under a protective argon gas atmosphere. The solution produced in this manner can be used for an extended period.

#### Variation 4

3-aminopropyltriethoxysilane is mixed in a plurality of concentrations with anhydrous n-Hexane at room temperature under a protective argon gas atmosphere. The solution produced in this manner can be used for an extended period.

#### Variation 5

3-trimethoxysilylpropyl-diethylentriamin<sup>3</sup> is mixed in a plurality of concentrations with anhydrous n-Hexane at room temperature under a protective argon gas atmosphere. The solution produced in this manner can be used for an extended period.

#### Example 1

##### Coating of polysiloxane films

Perthese® polysiloxane films (Laboratoire Perouse Implant, France) are washed thoroughly with water and isopropanol and dried at room temperature. The films pretreated in this manner are dipped for 10 seconds into a 1.0 vol% coating solution as described under 2). The items are dried in air at room temperature until their weight is constant, then they are dried for 1 hour at 110 °C.

After the first coating, the film is dipped into a 2.5% solution of polyacrylic acid ( $M_w$  . 2000) in pure ethanol for 20 minutes, dried at room temperature, and then dried for 1 hour at 110 °C. The coated films are extracted in water at room temperature for approximately 4 hours. The finished coated films are completely wetted with water (contact angle 0°) and the coating does not affect the optical transparency of the films in the hydrated state.

[page 6]

---

<sup>3</sup> Translator's note: Translator was unable to confirm English equivalent. Probably: 3-trimethoxysilylpropyl-diethylene triamine

## Example 2

### Coating of polysiloxane contact lenses

Polysiloxane contact lenses manufactured from the material in EP 0 374 659 are washed thoroughly with water and isopropanol and dried at room temperature. The lenses pretreated in this manner are dipped for 10 seconds into a 1.0 vol% coating solution as described under 2). The items are dried in air at room temperature until their weight is constant, then they are dried for 1 hour at 110 °C.

After the first coating, the contact lenses are dipped into a 2.5% solution of polyacrylic acid ( $M_w$  . 2000) in pure ethanol for 20 minutes, dried at room temperature, and then dried for 1 hour at 110 °C. The coated lenses are extracted in sterile water at room temperature for approximately 4 hours. The finished coated contact lenses are completely wetted with water (contact angle 0°) and the coating does not affect the optical transparency of the contact lenses in the hydrated state. The contact lenses are stored in sterile phosphate-buffered physiological saline solution.

#### 6) Abrasion test for coated polysiloxane contact lenses

A polysiloxane contact lens coated in accordance with Example 2 is washed between the fingertips several times using a conventional contact lens cleaning agent. This treatment did not cause the lens to exhibit any change in wetting properties. The coating is delamination-stable despite mechanical stress.

#### 7) Storage stability of coated polysiloxane contact lenses

A polysiloxane contact lens coated in accordance with Example 2 is stored for a number of months in sterile phosphate-buffered physiological saline solution. The lens did not exhibit delamination of the coating nor did the optical properties or the wetting behavior change.

## Example 3

### Coating of polyethylene films

Polyethylene films are washed thoroughly with water and isopropanol and dried at room temperature. The films pretreated in this manner are dipped for 20 seconds into a 1.0 vol.% coating solution as described in 2). The items are dried in air at room temperature until their weight is constant, then they are dried for 1 hour at 100 °C.

After the first coating, the film is dipped into a 2.5% solution of polyacrylic acid ( $M_w$  . 2000) in pure ethanol for 20 minutes, dried at room temperature, and then dried for 1 hour at 100 °C. The coated films are extracted in water at room temperature for approximately 4 hours. The finished coated films are completely wetted with water (contact angle 0°).

## Example 4

### Variation of diameter of drops

Perthese® polysiloxane films (Laboratoire Perouse Implant, France) are washed thoroughly with water and isopropanol and dried at room temperature. The films pretreated in this manner are individually dipped for 10 seconds into 5.0, 2.0, 1.25, 1.0, and 0.5 vol% coating solution as described under 2). The items are dried in air at room temperature until their weight is constant, then they are dried for 1 hour at 110 °C.

Films coated in this manner were examined with a scanning electron microscope (Phillips Co., SEM 515). The samples were sputtered with gold/palladium prior to imaging; enlargement was 500:1.

Figs. 1 – 5 document the relationship between drop size and increasing silane concentration.

[page 7]

Table 1:

Silane concentration [Vol%]	Mean diameter of drops [µm]	
5.0	10 – 20	Fig. 1
2.5	7 – 10	Fig. 2
1.25	3 – 5	Fig. 3
1.0	1 – 2	Fig. 4
0.5	0.7 – 1.1	Fig. 5

## Example 5

### Coating of polysiloxane contact lenses

Polysiloxane contact lenses manufactured from the material in EP 0 374 659 are washed thoroughly with water and isopropanol and dried at room temperature. The lenses pretreated in this manner are dipped for 10 seconds into a 1.0 vol% coating solution as described under 4). The items are dried in air at constant 15 °C until their weight is constant, then they are dried for 1 hour at 110 °C.

After the first coating, the contact lenses are dipped into a 2.5% solution of polyacrylic acid ( $M_w$  . 2000) in pure ethanol for 20 minutes, dried at room temperature, and then dried for 1 hour at 110 °C. The coated lenses are extracted in sterile water at room

temperature for approximately 4 hours. The finished coated contact lenses are completely wetted with water (contact angle 0°) and the coating does not affect the optical transparency of the contact lenses in the hydrated state. The contact lenses are stored in sterile phosphate-buffered physiological saline solution.

#### Example 6

##### Coating of polysiloxane contact lenses

Polysiloxane contact lenses manufactured from the material in EP 0 374 659 are washed thoroughly with water and isopropanol and dried at room temperature. The lenses pretreated in this manner are dipped for 150 seconds into a 5.0 vol% coating solution as described under 2). The items are dried in air at constant 15 °C until their weight is constant, then they are dried for 1 hour at 110 °C.

After the first coating, the contact lenses are dipped into a 1.5% solution of polyacrylic acid ( $M_w$  . 2000) in pure ethanol for 20 minutes, dried at room temperature, and then dried for 1 hour at 110 °C. The coated lenses are extracted in sterile water at room temperature for approximately 4 hours. The finished coated contact lenses are completely wetted with water (contact angle 0°) and the coating does not affect optical transparency of the contact lenses in the hydrated state. The contact lenses are stored in sterile phosphate-buffered physiological saline solution.

#### Example 7

##### Coating of polysiloxane contact lenses

Polysiloxane contact lenses manufactured from the material in EP 0 374 659 are washed thoroughly with water and isopropanol and dried at room temperature. The lenses pretreated in this manner are dipped for 10 seconds into a 1.0 vol% coating solution as described under 5). The items are dried in air at constant 15 °C until their weight is constant, then they are dried for 1 hour at 110 °C.

After the first coating, the contact lenses are dipped into a 1.5% solution of polyacrylic acid ( $M_w$  . 2000) in pure ethanol for 20 minutes, dried at room temperature, and then dried for 1 hour at 110 °C. The coated lenses are extracted in sterile water at room temperature for approximately 4 hours. The finished coated contact lenses are completely wetted with water (contact angle 0°) and the coating does not affect optical transparency of the contact lenses in the hydrated state. The contact lenses are stored in sterile phosphate-buffered physiological saline solution.

#### Patent claims

1. Method for producing hydrophilic coatings on polymer substrates, characterized in that

[page 8]

said polymer substrates are first reacted with a silane derivative of Formula (I)



where

$o = 0$  to  $2$

$n = 0$  to  $(3-o)$

$m = 0$  to  $5$

$R^1, R^2, R^3 = C_1 - C_{12}$  alkyl group,  $C_2 - C_{12}$  alkylene group, phenyl group or phenylalkyl group, whereby  $R^2$  and  $R^3$  are each equal to or different from  $R^1$ ,

$Y = HS\cdot, H_2N\cdot, HR^1N\cdot, R^1_2N\cdot, Cl\cdot, Br\cdot, I\cdot, -CN, R^1S\cdot, -CH_2-CH_2-$

$-SO_2Cl, -NCO, -CO_2R^1, -SCN$

$Z = -S\cdot, -O\cdot, R^1N\cdot, HN\cdot,$

$X = F\cdot, Cl\cdot, Br\cdot, I\cdot, R^4O\cdot, HO\cdot, H\cdot, .NR_2^1$

where  $R^4 =$   
 $C_2 - C_6$  alkyl group  
 $C_2 - C_8$  alkoxy group,  
 $C_5 - C_7$  cycloaliphatic group  
 $-C(O)R^1$   
 $-Si(CH_3)_3$   
phenyl group or phenylalkyl group

and then are reacted with a hydrophilic or latent hydrophilic compound, whereby the surface of said polymer substrate after reacting with said silane derivative has a structuring.

2. Method in accordance with claim 1, characterized in that used as hydrophilic or latent hydrophilic compound are ethylene oxide, propylene oxide, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyacrylic acid, polyacrylic acid ester, polymethacrylic acid, polymethacrylic acid ester, polyvinyl alcohol, polyvinylamine, polyether, polyvinyl lactams, polymethacrylamines, saccharides, polyacrylamides, polymethacrylamides, maleic acid anhydride copolymers, or mixtures of said compounds.

3. Method in accordance with claim 1, characterized in that used as hydrophilic or latent hydrophilic compound are acid chlorides, inorganic acids, or organic acids.

4. Method in accordance with any of claims 1 through 3, characterized in that once said polymer substrate has been reacted with said silane derivative in accordance with Formula I, the structured surface thus obtained is hydrolyzed.

5. Method in accordance with any of claims 1 through 4, characterized in that once said polymer substrate has been reacted with said silane derivative in accordance with Formula I and a hydrophilic or latent hydrophilic compound, it is dried at 20 – 150 °C.
6. Method in accordance with any of claims 1 through 5, characterized in that used as polymer substrate are polysiloxane, polydimethylsiloxane, polyethylene, polyamides, polyurethanes, polyester, polypropylene, polystyrene, polyvinylchloride, synthetic and natural rubber, polycarbonate, or polymethylmethacrylate.
7. Use of polymer substrates that were coated in accordance with claims 1 through 6 for manufacturing products for use in the fields of foods and luxury goods technology, water technology, biotechnology, hygiene, and medical technology.
8. Products that were coated entirely or partially in accordance with claims 1 through 6 for use in the fields of foods and luxury goods technology, water technology, biotechnology, hygiene, and medical technology.
9. Products in accordance with claim 8, characterized in that the products are textiles, furniture and equipment, pipes and tubes, plastic-coated cable, flooring, wall and ceiling coverings, containers, packaging, window frames, telephone receivers, toilet seats, door handles, grips and straps on public transportation vehicles, and medical technology items.
10. Products in accordance with claim 9, characterized in that said medical items are drainages, guide wires, cannulae, intraocular lenses, stents, vessel prostheses, prosthetic joints, bone replacement materials, prosthetic ligaments, dental prostheses, blood bags, suture materials, bandaging materials, fleece products, surgical instruments, skin implants, breast implants, medical tubing, catheters, and contact lenses.

5 page(s) of drawings

This page blank

This Page Blank (..)

DRAWINGS PAGE 1

Number: DE 199 00 492 A1  
Int. Cl.<sup>7</sup>: B 05 D 7/26  
Date laid open: 13 July 2000

Scanning electron microscope images for Example 4:

[image]

Fig. 1

DRAWINGS PAGE 2

Number: DE 199 00 492 A1  
Int. Cl.<sup>7</sup>: B 05 D 7/26  
Date laid open: 13 July 2000

[image]

Fig. 2

DRAWINGS PAGE 3

Number: DE 199 00 492 A1  
Int. Cl.<sup>7</sup>: B 05 D 7/26  
Date laid open: 13 July 2000

[image]

Fig. 3

DRAWINGS PAGE 4

Number: DE 199 00 492 A1  
Int. Cl.<sup>7</sup>: B 05 D 7/26  
Date laid open: 13 July 2000

[image]

Fig. 4

DRAWINGS PAGE 5

Number: DE 199 00 492 A1  
Int. Cl.<sup>7</sup>: B 05 D 7/26  
Date laid open: 13 July 2000

[image]

Fig. 5



⑯ Aktenzeichen: 199 00 492.7  
⑯ Anmeldetag: 8. 1. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 13. 7. 2000

⑯ Anmelder:

CREAVIS Gesellschaft für Technologie und Innovation mbH, 45772 Marl, DE

⑯ Erfinder:

Lohmer, Gunther, Dipl.-Chem. Dr., 45470 Mülheim, DE; Bielitz, Silke, 46325 Borken, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑯ Hydrophilierungsverfahren für polymere Substrate  
⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dauerhaft hydrophilen Beschichtungen auf polymeren Substraten, wobei das polymere Substrat zunächst mit einem Silanderivat und anschließend mit einer hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindung umgesetzt wird, und die Oberfläche des polymeren Substrats nach der Umsetzung mit dem Silanderivat eine Strukturierung aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der beschichteten polymeren Substrate sowie Erzeugnisse, hergestellt aus beschichteten Substraten.

## Beschreibung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur dauerhaft hydrophilen Beschichtung von polymeren Substraten, die Verwendung der beschichteten polymeren Substrate und Erzeugnisse, hergestellt aus den beschichteten polymeren Substraten.
- 5 Polymere, die in physiologisch sensiblen Bereichen wie den Augen eingesetzt werden, müssen die verschiedensten Eigenschaften in sich vereinen. So müssen z. B. Kontaktlinsen neben guten optischen Eigenschaften wie z. B. hoher Transparenz und hohem Brechungsindex eine Reihe von weiteren Eigenschaften aufweisen, um das Auge dauerhaft zu unterstützen und nicht zu schädigen. Die Linsen sollten sich vorzugsweise möglichst flexibel dem Auge anpassen, chemisch inert sein und einen hohen Tragekomfort aufweisen, damit eine Reizung des Auges auch bei langen Tragezeiten ausbleibt.
- 10 Eine Reizung des Auges wird meist durch eine mangelhafte Sauerstoffversorgung der Hornhaut (Cornea) oder durch eine mechanische Beanspruchung der Hornhaut, was z. B. bei harten Kontaktlinsen auftreten kann, hervorgerufen. Auch eine schlechte Benetzungbarkeit des Linsenmaterials durch die Tränenflüssigkeit führt zu Intoleranzen im Auge. Die fehlende Hydrophilie hat zur Folge, daß die Oberfläche der Linse nicht benetzt wird und führt zu einem Reißen des Tränenfilms. Um ein unverzerrtes Sehen zu gewährleisten, muß der Film intakt bleiben. Der Tränenfilm, der auf der Hornhaut des menschlichen Auges erzeugt wird, wirkt zudem als Schutz vor einer durch die Kontaktlinsen hervorgerufenen Reibung. Ein Reißen des Filmes führt daher zu Irritationen und einer Verkürzung der Tragzeit der Kontaktlinse.
- 15 Unter den verschiedenen Materialien für Kontaktlinsen, die diese geforderten Eigenschaften weitgehend in sich vereinigen, haben sich insbesondere Polysiloxane herausgestellt.
- 20 Kontaktlinsen aus Polysiloxanen sind flexibel, haben gute optische Eigenschaften, sind chemisch und biologisch inert und zeigen eine hervorragende Sauerstoffdurchlässigkeit. Nachteilig ist die ausgesprochene Hydrophobie dieses Materials. Der hydrophobe Charakter und die Beweglichkeit der Polysiloxanketten verursachen eine schnelle und starke Wechselwirkung mit Inhaltsstoffen der Tränenflüssigkeit. Unbehandelte hydrophobe Polysiloxanlinsen werden daher schnell, insbesondere von Lipiden aus der Träne, belegt, was diese trübe und opaque werden lässt. Zudem tritt eine Dehydatisierung ein, die zu einer sehr festen Anhaftung der Linse auf der Hornhaut des Auges führen kann. Dieses Phänomen ist unter dem Begriff suction-cup-Effekt bekannt. Es führt wiederum zu einer Reizung des Auges bis hin zu einer Schädigung der Hornhaut und somit zu einem schlechten Tragekomfort oder gar zur Unbrauchbarkeit oder Unverträglichkeit der Linse. Daher müssen solche Kontaktlinsen vor der Applikation im Auge so behandelt werden, so daß eine permanente Benetzung mit der Tränenflüssigkeit gewährleistet ist.
- 25 Zur Vermeidung dieser Nachteile sind verschiedene Verfahren zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften von Polysiloxanlinsen entwickelt worden.
- 30 So beschreibt Robert et al. in EP 0 643 083 ein Verfahren zur Bildung eines hydrophilen IPN (interpenetrating network) auf einer Kontaktlinse, wobei eine Siliconlinse in einer Lösung von Acrylsäure, einem ungesättigten Vernetzer und einem Photoinitiator in einem geeigneten Lösungsmittel wie z. B. Hexan gequollen und mittels UV-Bestrahlung polymerisiert wird.
- 35 Des Weiteren wurde von Merrill et al. in US 3 916 033 und US 4 099 859 ein Verfahren beschrieben, bei dem mittels hochenergetischer ionisierender Strahlung eine hydrophile Beschichtungen auf Siliconelastomer-Kontaktlinsen durch Grafting aufgebracht werden.
- Nachteil bei diesen Verfahren ist neben dem apparativen Aufwand, daß die Kontaktlinsen durch die Bestrahlungen 40 eine Verfärbung und Deformation erleiden können.
- Weiterhin wurde vorgeschlagen, durch Behandlung im Gas-Plasma hydrophile Monomere auf die Linsenoberfläche zu propfen. Ein solches Verfahren, das auch unter dem Begriff plasma-grafting geführt wird, ist von Chen et al. in US 4 143 949 beschrieben worden. Neben dem kostenintensiven hohen apparativen Aufwand ist die Kontrolle der Beschichtungsdicke schwierig. Zudem führen nicht umgesetzte Monomere in der Beschichtung zu Irritationen im Auge.
- 45 Auch die Beständigkeit solcher Beschichtungen ist nicht immer gegeben.
- Außerdem wurden Verfahren zur Hydrophilierung von Kontaktlinsen entwickelt, bei denen ein Hydrophilierungsagent lediglich adsorptiv auf oder in das Kontaktlinsenmaterial gebracht wird. So beschreibt EP 0 713 106 ein Verfahren zur Hydrophilierung von Kontaktlinsen, wobei die dem Auge abgewandte Seite mit einem hydrophilen Polysiliconöl, einem Polysaccharid oder denaturiertem Kollagen beschichtet wird. Nachteilig an solchen Beschichtungen ist, daß die Beständigkeit in Lösung begrenzt ist. Insbesondere bei einer mechanischen Linsenreinigung mit den Fingern geht die Hydrophilie der Oberfläche schnell verloren.
- EP 0 599 150 lehrt ein Verfahren, bei dem ein Substrat zunächst mit Chlorsilanen behandelt wird. Die Chlorsilane werden adsorbiert und nachträglich hydrolysiert. Auf diese Schicht kann eine weitere Schicht, z. B. Saccharine, Polyether oder Polyvinylamine chemisch gebunden werden. Das Verfahren wird insbesondere auf Glas als Substrat angewendet, da die Chlorsilane über funktionelle Gruppen an das Substrat binden.
- 55 Werden Substrate ohne funktionelle Gruppen beschichtet, so muß vor der Beschichtung eine Aktivierung des Substrats z. B. mit UV-Strahlung durchgeführt werden.
- In US 5 736 251 wird ein Verfahren zur Verbesserung der Gleitfähigkeit von Polymeren beschrieben. Die Polymeren werden, gegebenenfalls nach einer zusätzlichen, Aktivierung, mit vernetzbaren Silanen behandelt und anschließend in 60 Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls eines Katalysators ausgehärtet. Dadurch bildet sich eine dicke vernetzte Siloxanschicht, die unter bestimmten Bedingungen auch inselförmige Erhebungen aufweisen kann. Die Gleitfähigkeit der so modifizierten Polymeren ist von der Art und Länge der Substituenten des Silans abhängig, wobei Substituenten mit mehr als 10 C-Atomen weniger effektiv sind als kurzkettige Substituenten. Zudem zeigen so beschichtete Polymere auch keine Hydrophilierung der Oberfläche.
- 65 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur dauerhaft hydrophilen Beschichtung von Polymeren bereitzustellen, das einfach durchzuführen ist und Beschichtungen liefert, die auch in physiologisch sensiblen Bereichen (z. B. Augen) eingesetzt werden können.
- Überraschenderweise wurde gefunden, daß polymere Substrate durch sukzessives Umsetzen mit funktionalisierten Si-

# DE 199 00 492 A 1

Ianderivaten und einer hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindung in einfacher Weise hydrophil beschichtet werden können.

Latent hydrophile Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die erst durch eine chemische Reaktion hydrophilen Charakter erhalten. Beispiele für solche latent hydrophilen Verbindungen sind Carbonsäureester, die durch Verseifung in die hydrophilen Carbonsäuren umgewandelt werden können. Ein anderes Beispiel für latent hydrophile Verbindungen sind Epoxide, da durch die Umsetzung mit dem funktionalisierten Silanderivat der Epoxidring geöffnet und eine hydrophile Hydroxygruppe als Endgruppe frei wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Beschichtungen von polymeren Substraten, wobei die polymeren Substrate zunächst mit einem Silanderivat der Formel (I)

5

10



mit

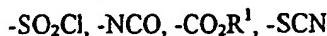
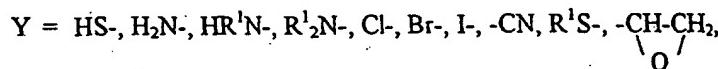
$o = 0$  bis  $2$ ,

$n = 0$  bis  $(3-o)$ ,

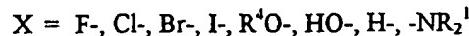
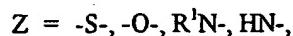
$m = 0$  bis  $5$

$R^1, R^2, R^3 = C_1-C_{12}$ -Alkylrest,  $C_2-C_{12}$ -Alkenrest, Phenylrest oder Phenylalkylrest, wobei  $R^2$  und  $R^3$  jeweils gleich oder verschieden zu  $R^1$  sind,

15

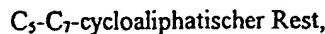


20



mit  $R^4 = C_1-C_6$ -Alkylrest,

30



35



40

und anschließend mit einer hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindung umgesetzt werden, wobei die Oberfläche des polymeren Substrates nach der Umsetzung mit dem Silanderivat eine Strukturierung aufweist.

40

Latent hydrophile Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die keine oder nur wenig hydrophile Eigenschaften aufweisen und durch die erfindungsgemäße Beschichtungsreaktion oder eine Folgereaktion hydrophilen Charakter erhalten. Ein Beispiel für latent hydrophile Verbindungen sind Epoxide.

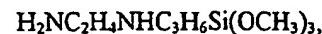
45

Folgende Silanderivate sind für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignet:

45



50



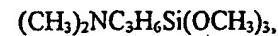
55



60



65



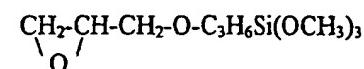
65



65



65



65

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von polymeren Substraten, die gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 beschichtet wurden zur Herstellung von Erzeugnissen zur Verwendung auf den Gebieten der Nahrungs- und Genussmitteltechnik, Wassertechnik, Biotechnik, der Hygienevorsorge und insbesondere der Medizintechnik.

65

Außerdem sind Erzeugnisse, die ganz oder teilweise gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 beschichtet wurden und auf den Gebieten der Nahrungs- und Genussmitteltechnik, Wassertechnik, Biotechnik, der Hygienevorsorge und insbesondere der

- Medizintechnik verwendet werden, Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber den herkömmlichen Verfahren entscheidende Vorteile:
- Die eingesetzten Silanderivate bilden keinen durchgehenden Film auf der Substratoberfläche, sondern isolierte Tropfen. Diese Tropfen können einen Durchmesser von circa 0,1–30 µm haben, weisen eine enge Verteilung auf und sind mit der Substratoberfläche fest, zum Teil kovalent, verbunden. Der mittlere Tropfendurchmesser kann durch Variation der Beschichtungsparameter eingestellt werden. An der Oberfläche der Tropfen befinden sich die funktionellen Gruppen (Y in Formel I) des eingesetzten Silanderivats, die für eine weitere chemische Umsetzung dort zugänglich sind. Setzt man nun diese Gruppen mit einer monomeren oder polymeren hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindung um, so entsteht eine chemische oder physikalische Anbindung dieser Verbindung über das Silanderivat zum Substrat.
- Die Bildung der Tropfen bewirkt eine Mikrostrukturierung der Substratoberfläche und damit verbunden eine makroskopische oberflächliche Hydrophilierung. Es bleiben aber genügend unbehandelte Stellen auf der Oberfläche zurück, so daß die physiologischen oder mechanischen Eigenschaften des Polymersubstrats nicht wesentlich verändert werden.
- Die Anwendung des Silanderivats auf der Substratoberfläche erfolgt vorzugsweise in Lösung. Dabei kann das Lösungsmittel auch als zusätzliches Quellungsmittel wirken. Lösungen im Bereich von 0,1–5,0 Vol% Silanderivat, vorzugsweise in Hexan als Lösungsmittel, haben sich in der Praxis bewährt. Aber auch andere, das Substrat quellende Lösungsmittel wie z. B. Tetrahydrofuran, Cyclohexan oder Toluol sind im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar.
- Man taucht das zu behandelnde Substrat in eine solche Lösung des Silanderivats ca. 1 s bis 10 min oder bis zur vollständigen Quellung des Substrates, vorzugsweise 1–150 s bei Raumtemperatur ein und trocknet anschließend.
- Während des Trocknungsprozesses muß keine bestimmte Temperatur eingehalten werden; Raumtemperatur (20–25°C) ist in den meisten Fällen ausreichend. Vorteilhaft ist jedoch eine Thermostatisierung abhängig vom Dampfdruck des Lösungsmittels im Bereich von 0 bis 40°C während der Trocknung. Der Trocknungsprozeß kann unter Schutzgas oder auch an Luft durchgeführt werden, wobei eine staubfreie Atmosphäre zu empfehlen ist.
- In bestimmten Fällen, bei denen nur gewünschte Flächen behandelt werden sollen, kann das Eintauchen auch teilweise erfolgen. Alternativ zum Eintauchen kann der Auftrag des Silanderivats auch durch Besprühen oder durch Aufstreichen erfolgen.
- Das Silanderivat kann aber auch lösungsmittelfrei aus der Gasphase auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Hier sind ggf. längere Reaktions- oder Quellungszeiten einzuhalten, auf den Trocknungsschritt kann hier verzichtet werden.
- Nach Umsetzen des polymeren Substrats mit dem Silanderivat gemäß Formel I kann die so erhaltene Tropfenschicht hydrolysiert werden. Diese Hydrolyse kann während oder auch nach dem Trocknen erfolgen. Zweckmäßig erfolgt die Hydrolyse während des Trocknens an Luft, da der Wassergehalt der Luft in der Regel eine weitgehende Hydrolyse ermöglicht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, nach erfolgter Trocknung eine schonende Wasserdampfbehandlung des beschichteten Substrats durchzuführen. Die Hydrolyse soll möglichst vollständig sein. Da auch ausgesprochen hydrophobe polymere Substrate mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichtet werden können, ist auch mit einer nicht vollständigen Hydrolyse zu rechnen. Hydrolysezeiten an Luft von 4 Stunden haben sich in der Praxis bewährt. Bei einer Wasserdampfbehandlung ist von ca. 2 Stunden Behandlungszeit auszugehen. An die Hydrolyse der beschichteten Substrate kann sich eine Trocknung bei 40–150°C, bevorzugt bei 70–130°C, anschließen.
- Nach der Umsetzung des polymeren Substrats mit dem Silanderivat, der Hydrolyse und eventuell abschließender Trocknung bei erhöhter Temperatur erfolgt die Behandlung mit der hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindung.
- Im erfindungsgemäßen Verfahren können alle hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindungen eingesetzt werden, die nach der Behandlung mit dem Silanderivat eine ionische, adsorptive und/oder kovalente Bindung eingehen und direkt oder nach einer zusätzlichen chemischen Umsetzung eine ausreichende Benetzung mit Wasser gewährleisten. Im Falle von Epoxiden, insbesondere Ethylenoxid, wird durch die Ringöffnung des Epoxids eine Polymerisation des Epoxids auf die funktionelle Gruppe Y des Silanderivates initiiert. Es resultiert eine Polyetherkette mit einer Hydroxylgruppe als Endgruppe.
- Bewährt haben sich als hydrophile oder latent hydrophile Verbindungen unter anderem Ethylenoxid, Propylenoxid, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyvinylalkohol, Polyvinylamine, Polymethacrylsäureester, Polymethacrylsäure, Polyether, Polyvinyllactame, Polymethacrylamine, Saccharide, Polyacrylamide, Polymethacrylamide, Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Gemische dieser Verbindungen.
- Der Behandlung mit polymeren oder monomeren Verbindungen als hydrophiler oder latent hydrophiler Verbindung ist eine Umsetzung mit Säurechloriden, anorganischen oder organischen Säuren gleichzusetzen. Bei Behandlung mit Säuren bilden sich entsprechende ionische Verbindungen. Bei der Umsetzung von z. B. einer Aminofunktion des Silanderivats mit Essigsäure bildet das entsprechende Ammoniumacetat die hydrophile Oberfläche.
- Die hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindungen werden zweckmäßig in Lösung, z. B. aus einer wässrigen oder alkoholischen Lösung aufgebracht. Die Behandlungszeiten betragen 1 bis 60 min. die Temperaturen liegen zwischen 20 und 90°C.
- An die Umsetzungen des polymeren Substrats mit dem Silanderivat gemäß Formel I und der hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindungen kann sich eine Trocknung bei 20 bis 150°C, bevorzugt bei 50 bis 130°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 120°C anschließen. An diese Trocknung kann sich in einigen Fällen eine Hydrolyse oder sonstige chemische Reaktion, z. B. eine Verseifung zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften anschließen.
- Während der Umsetzung der hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindung mit dem bereits beschichteten Substrat oder auch bei der abschließenden Trocknung erfolgt die Anbindung dieser Verbindung über das Silanderivat an das polymere Substrat. Dies kann chemisch oder rein physikalisch erfolgen. Im Falle der Behandlung von z. B. Aminogruppen des Silanderivats mit Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäuren ist neben einer ionischen auch von einer chemischen Bindung über Amidfunktionen auszugehen.
- Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle polymeren Substrate beschichtet werden, die mit dem Silanderivat oder dessen Lösung verträglich sind. Als polymeres Substrat können im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere Polysiloxane wie Polydimethylsiloxan, Polyurethane, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol,

# DE 199 00 492 A 1

Polyvinylchlorid, Synthese- und Naturkautschuk, Polycarbonate oder Polymethylmethacrylat eingesetzt werden. Die Substrate können als Granulat, Halbzeug oder Fertigprodukt beschichtet werden. Im Falle des Granulats oder des Halbzeugs ist bei der Weiterverarbeitung auf die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung zu achten. Werden Fertigprodukte wie Kontaktlinsen beschichtet, können durch gezieltes Eintauchen, Besprühen, Bestreichen oder Bedampfen ausgewählte Teile des Produktes beschichtet werden.

Als Erzeugnisse, die ganz oder teilweise mit den erfundungsgemäßen Verfahren beschichtet werden, kommen z. B. Textilien, Möbel und Geräte, Rohre und Schläuche, kunststoffummantelte Kabel, Fußböden, Wand- und Deckenflächen, Lagerbehälter, Verpackungen, Fensterrahmen, Telefonhörer, Toilettensitze, Türgriffe, Griffe und Haltegurte in öffentlichen Verkehrsmitteln und medizintechnische Artikel in Frage.

Medizinische Artikel sind z. B. Drainagen, Führungsdrähte, Kanülen, Intraokularlinsen, Stents, Gefäßprothesen, Gelenkprothesen, Knochenersatzmaterialien, Bandprothesen, Zahnpfosten, Blutbeutel, Nahtmaterialien, Verbandstoffe, Vliesprodukte, Operationsbestecke, Hautimplantate, Brustimplantate, medizinische Schläuche Katheter oder Kontaktlinsen.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne jedoch ihren Umfang zu beschränken.

5

10

15

25

35

40

45

50

55

60

65

## Beispiele

### Herstellung der Beschichtungslösung

#### Variante 1

20

An Luft wird bei Raumtemperatur N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem n-Hexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist nur kurze Zeit verwendbar, da nach ca. 30 min durch Lufifeuchtigkeit die Hydrolyse und Vernetzung des Silans eintritt, was sich durch das Auftreten einer Trübung bemerkbar macht.

#### Variante 2

25

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wird bei Raumtemperatur N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem n-Hexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist über einen längeren Zeitraum verwendbar.

30

#### Variante 3

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wird bei Raumtemperatur N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem Cyclohexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist über einen längeren Zeitraum verwendbar.

35

#### Variante 4

40

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wird bei Raumtemperatur 3-Aminopropyltriethoxysilan in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem n-Hexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist über einen längeren Zeitraum verwendbar.

#### Variante 5

45

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wird bei Raumtemperatur 3-Trimethoxysilylpropyl-diethylentriamin in verschiedenen Konzentrationen mit wasserfreiem n-Hexan gemischt. Die so hergestellte Lösung ist über einen längeren Zeitraum verwendbar.

50

#### Beispiel 1

### Beschichtung von Polysiloxan-Folien

Perthese®-Polysiloxanfolien (Laboratoire Perouse Implant, Frankreich) werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Folien werden 10 s in eine wie unter 2) beschrieben dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110°C getrocknet.

55

Nach der ersten Beschichtung wird die Folie 20 min in eine 2.5%ige Lösung von Polyacrylsäure ( $M_w \approx 2000$ ) in reinem Ethanol getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110°C getrocknet. Die beschichteten Folien werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in Wasser extrahiert. Die fertig beschichteten Folien werden vollständig von Wasser benetzt (Kontaktwinkel 0°) und die optische Transparenz der Folien wird im hydratisierten Zustand durch die Beschichtung nicht beeinflußt.

60

Beispiel 2

Beschichtung von Polysiloxan-Kontaktlinsen

- 5 Polysiloxan-Kontaktlinsen hergestellt aus dem Material entsprechend EP 0 374 659 werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Linsen werden 10 s in eine wie unter 2) beschrieben dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getautcht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110°C getrocknet.  
Nach der ersten Beschichtung werden die Kontaktlinsen 20 min in eine 2.5%ige Lösung von Polyacrylsäure ( $M_w \approx 2000$ ) in reinem Ethanol getautcht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110°C getrocknet.  
10 Die beschichteten Linsen werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in sterilem Wasser extrahiert. Die fertig beschichteten Kontaktlinsen werden vollständig von Wasser benetzt (Kontaktwinkel 0°) und die optische Transparenz der Kontaktlinsen wird im hydratisierten Zustand durch die Beschichtung nicht beeinflußt. Die Kontaktlinsen werden in steriler phosphatgepufferter physiologischer Kochsalzlösung gelagert.

15

6) Abrasionstest bei beschichteten Polysiloxan-Kontaktlinsen

- Eine entsprechend Beispiel 2 beschichtete Polysiloxan-Kontaktlinse wird mehrfach mit einem herkömmlichen Kontaktlinsenreinigungsmittel zwischen den Fingerkuppen gereinigt. Die Linse zeigte durch die Behandlung keine Veränderung der Benetzungseigenschaften. Die Beschichtung trotz mechanischer Beanspruchung ist delaminationsstabil.  
20

7) Lagerstabilität von beschichteten Polysiloxan-Kontaktlinsen

- Eine entsprechend Beispiel 2 beschichtete Polysiloxan-Kontaktlinse wird über mehrere Monate hinweg in steriler phosphatgepufferter physiologischer Kochsalzlösung gelagert. Die Linse zeigte weder eine Delamination der Beschichtung, noch änderten sich die optischen Eigenschaften oder das Benetzungsverhalten.  
25

Beispiel 3

30 Beschichtung von Polyethylen-Folien

- Polyethylenfolien werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Folien werden 20 s in eine wie unter 2) beschrieben dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getautcht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 100°C getrocknet.  
35

- Nach der ersten Beschichtung wird die Folie 20 min in eine 2.5%ige Lösung von Polyacrylsäure ( $M_w \approx 2000$ ) in reinem Ethanol getautcht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 100°C getrocknet. Die beschichteten Folien werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in Wasser extrahiert. Die fertig beschichteten Folien werden vollständig mit Wasser benetzt (Kontaktwinkel 0°).  
40

Beispiel 4

Variation der Tropfendurchmesser

- 45 Perthese®-Polysiloxanfolien (Laboratoire Perouse Implant, Frankreich) werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. So vorbehandelten Folien werden einzeln 10 s in eine wie unter 2) beschrieben dargestellte 5.0, 2.0, 1.25, 1.0 und 0.5 Vol%ige Beschichtungslösung getautcht. Es wird bei Raumtemperatur an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110°C getrocknet.

- Auf diese Weise beschichtete Folien wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (Fa. Phillips, SEM 515) untersucht. Die Proben wurden vor den Aufnahmen mit Gold/Palladium besputtert, die Vergrößerung betrug jeweils 500 : 1.  
50 Fig. 1-5 dokumentieren die Abhängigkeit der Tropfengröße und damit der Erhebungen von der Silankonzentration.  
55

60

65

Silankonzentration [Vol%]	Mittlerer Tropfendurchmesser [μm]	
5.0	10-20	Fig. 1
2.5	7-10	Fig. 2
1.25	3-5	Fig. 3
1.0	1-2	Fig. 4
0.5	0.7-1.1	Fig. 5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

### Beispiel 5

#### Beschichtung von Polysiloxan-Kontaktlinsen

Polysiloxan-Kontaktlinsen hergestellt aus dem Material entsprechend EP 0 374 659 werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Linsen werden 10 s in eine wie unter 4) beschrieben dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei konstant 15°C an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110°C getrocknet.

Nach der ersten Beschichtung werden die Kontaktlinsen 20 min in eine 2.5%ige Lösung von Polyacrylsäure ( $M_w \approx 2000$ ) in reinem Ethanol getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110°C getrocknet. Die beschichteten Linsen werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in sterilem Wasser extrahiert. Die fertig beschichteten Kontaktlinsen werden vollständig von Wasser benetzt (Kontaktwinkel 0°) und die optische Transparenz der Kontaktlinsen wird im hydratisierten Zustand durch die Beschichtung nicht beeinflußt. Die Kontaktlinsen werden in steriler phosphatgepuffter physiologischer Kochsalzlösung gelagert.

### Beispiel 6

#### Beschichtung von Polysiloxan-Kontaktlinsen

Polysiloxan-Kontaktlinsen hergestellt aus dem Material entsprechend EP 0 374 659 werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Linsen werden 150 s in eine wie unter 2) beschrieben dargestellte 5.0 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei konstant 15°C an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110°C getrocknet.

Nach der ersten Beschichtung werden die Kontaktlinsen 20 min in eine 1.5%ige Lösung von Polyacrylsäure ( $M_w \approx 2000$ ) in reinem Ethanol getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110°C getrocknet. Die beschichteten Linsen werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in sterilem Wasser extrahiert. Die fertig beschichteten Kontaktlinsen werden vollständig von Wasser benetzt (Kontaktwinkel 0°) und die optische Transparenz der Kontaktlinsen wird im hydratisierten Zustand durch die Beschichtung nicht beeinflußt. Die Kontaktlinsen werden in steriler phosphatgepuffter physiologischer Kochsalzlösung gelagert.

### Beispiel 7

#### Beschichtung von Polysiloxan-Kontaktlinsen

Polysiloxan-Kontaktlinsen hergestellt aus dem Material entsprechend EP 0 374 659 werden gründlich mit Wasser und mit Isopropanol gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so vorbehandelten Linsen werden 10 s in eine wie unter 5) beschrieben dargestellte 1.0 Vol%ige Beschichtungslösung getaucht. Es wird bei konstant 15°C an Luft bis zur Gewichtskonstanz, anschließend 1 h lang bei 110°C getrocknet.

Nach der ersten Beschichtung werden die Kontaktlinsen 20 min in eine 1.5%ige Lösung von Polyacrylsäure ( $M_w \approx 2000$ ) in reinem Ethanol getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wieder 1 h bei 110°C getrocknet. Die beschichteten Linsen werden ungefähr 4 h bei Raumtemperatur in sterilem Wasser extrahiert. Die fertig beschichteten Kontaktlinsen werden vollständig von Wasser benetzt (Kontaktwinkel 0°) und die optische Transparenz der Kontaktlinsen wird im hydratisierten Zustand durch die Beschichtung nicht beeinflußt. Die Kontaktlinsen werden in steriler phosphatgepuffter physiologischer Kochsalzlösung gelagert.

### Patentansprüche

#### 1. Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Beschichtungen auf polymeren Substraten, dadurch gekennzeich-

DE 199 00 492 A 1

net, daß die polymeren Substrate zunächst mit einem Silanderivat der Formel I



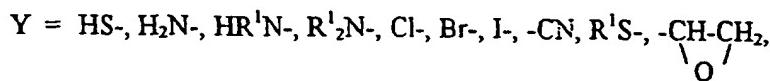
mit

$\circ = 0$  bis  $2,$

$n = 0$  bis  $(3-o)$ ,

m = 0 bis 5

$R^1, R^2, R^3 = C_1-C_{12}$ -Alkylrest,  $C_2-C_{12}$ -Alkylenrest, Phenylrest oder Phenylalkylrest, wobei  $R^2$  und  $R^3$  jeweils gleich oder verschieden zu  $R^1$  sind,



-SO<sub>2</sub>Cl, -NCO, -CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, -SCN

Z = -S-, -O-, R'N-, HN-, ..

X = F-, Cl-, Br-, I-, R<sup>4</sup>O-, HO-, H-, -NR<sub>2</sub><sup>1</sup>

mit  $R^4 = C_1-C_6$ -Alkylrest.

### C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyrest,

### C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cyc

-C(0)R';

-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

## **Phenylrest oder Phenylalkylrest,**

und anschließend mit einer hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindung umgesetzt werden, wobei die Oberfläche des polymeren Substrates nach der Umsetzung mit dem Silanerivat eine Strukturierung aufweist.

2. verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophile oder latent hydrophile Verbindung Ethylenoxid, Propylenoxid, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäure, Polymethacrylsäureester, Polyvinylalkohol, Polyvinylamine, Polyether, Polyvinylactame, Polymethacrylamine, Saccharide, Polyacrylamide, Polymethacrylamide, Maleinsäureanhydrid-Copolymere der Gemische aus diesen Verbindungen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophile oder latent hydrophile Verbindung Säurechloride, anorganische Säuren oder organische Säuren eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach Umsetzen des polymeren Substrats mit dem Silanderivat gemäß Formel I die so erhaltene strukturierte Oberfläche hydrolysiert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Umsetzen des polymeren Substrats mit dem Silarderivat gemäß Formel I und einer hydrophilen oder latent hydrophilen Verbindung eine Trocknung bei 20-150°C durchgeführt wird.

nung bei 20–150°C durchgeführt wird.

Polyurethans, Polyamid, Polyester, Polystyrol, Polylvinylchlorid, Synthese- und Naturkautschuk, Polycarbonate oder Polymethylmethacrylat eingesetzt werden.

7. Verwendung von polymeren Substraten, die gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 beschichtet wurden, für die Herstellung von Erzeugnissen zur Verwendung auf den Gebieten der Nahrungs- und Genussmitteltechnik, Wassertechnik, Biotechnik, der Hygienevorsorge und der Medizintechnik

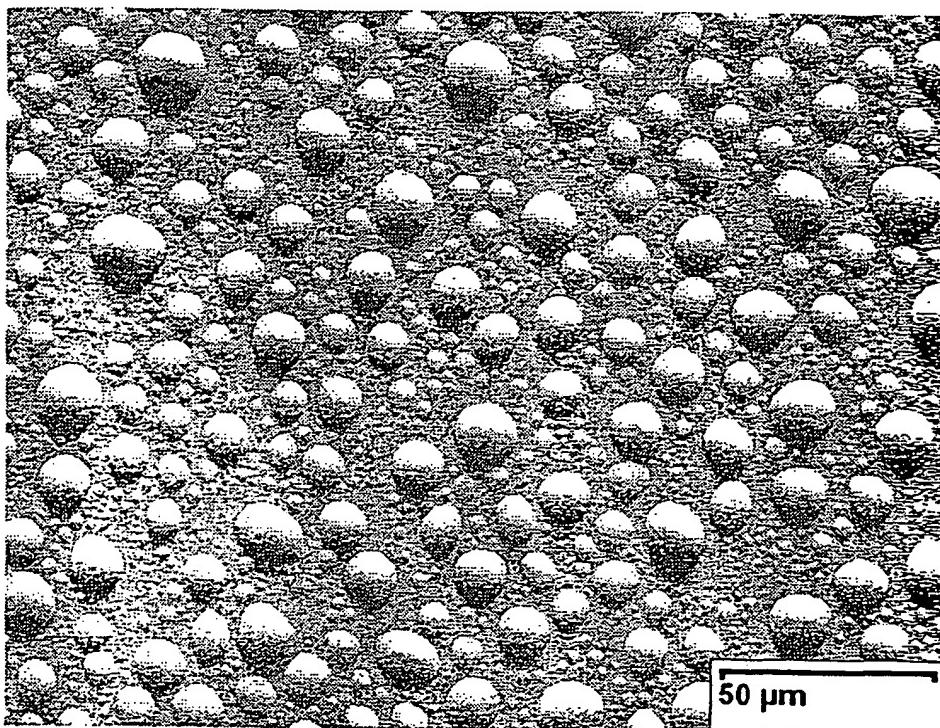
8. Erzeugnisse, die ganz oder teilweise gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 beschichtet wurden, zur Verwendung auf den Gebieten der Nahrungs- und Genussmitteltechnik, Wassertechnik, Biotechnik, der Hygienepflege und der Medizintechnik.

9. Erzeugnisse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugnisse Textilien, Möbel und Geräte, Rohre und Schläuche, kunststoffummantelte Kabel, Fußböden, Wand- und Deckenflächen, Lagerbehälter, Verpackungen, Fensterrahmen, Telefonhörer, Toilettensitze, Türgriffe, Griffe und Haltegurte in öffentlichen Verkehrsmitteln und

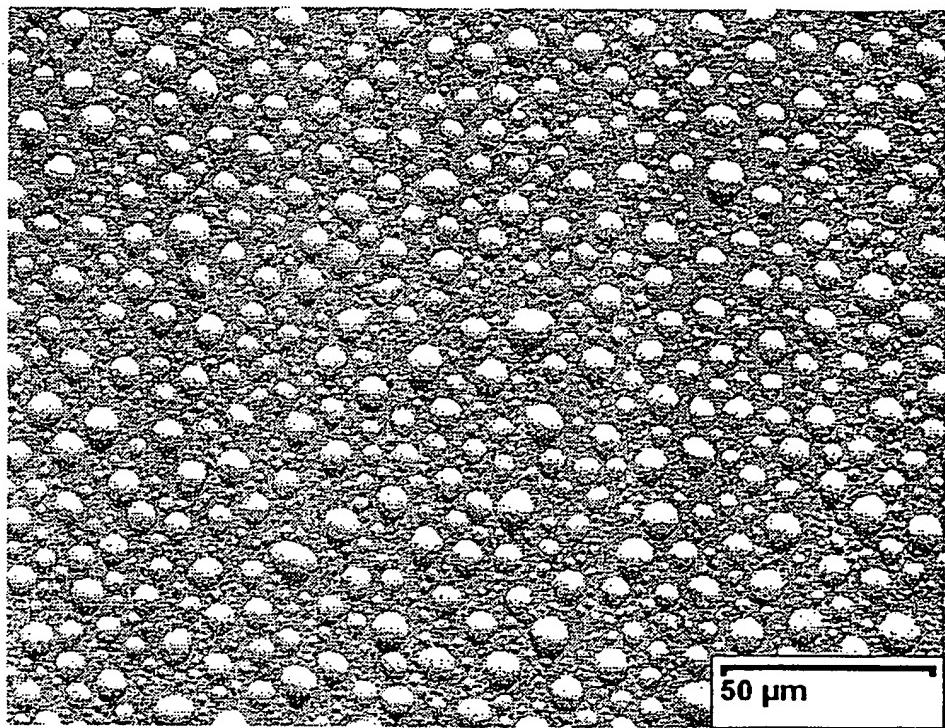
10. Erzeugnisse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die medizintechnischen Artikel Drainagen, Führungsdrähte, Kanülen, Intraokularlinsen, Stents, Gefäßprothesen, Gelenkprothesen, Knochenersatzmaterialien, Bandprothesen, Zahnprothesen, Blutbeutel, Nahtmaterialien, Verbandstoffe, Vliesprodukte, Operationsbestecke, Hautimplantate, Brustimplantate, medizinische Schläuche Katheter oder Kontaktlinsen sind

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

**REM-Aufnahmen zu Beispiel 4:**



**Fig. 1**



**Fig. 2**

002 028/236

Nummer:

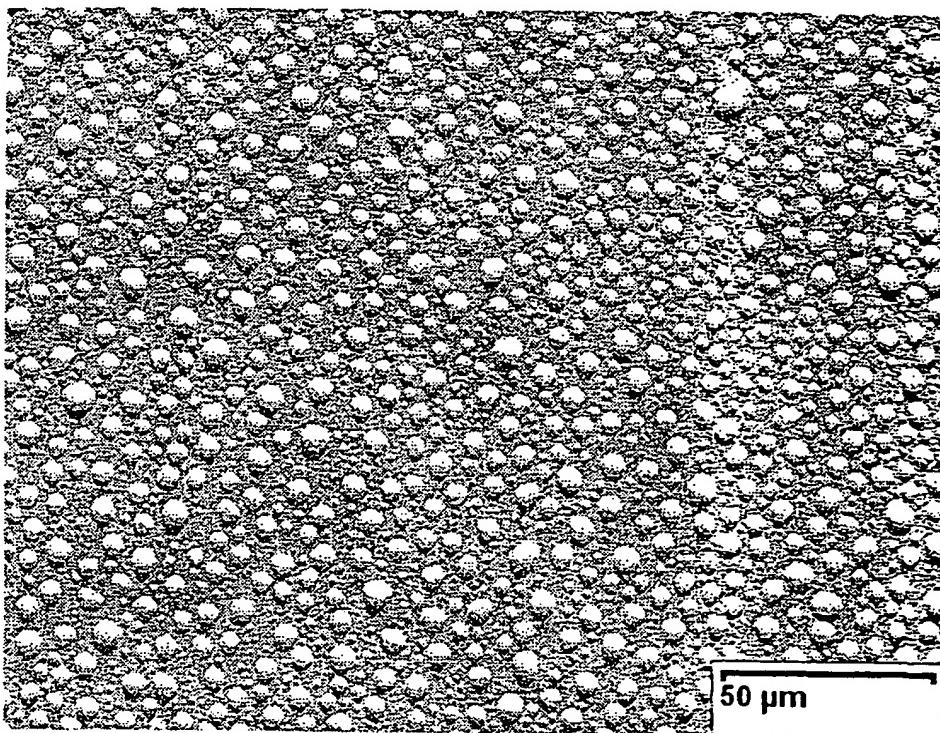
Int. Cl. 7:

Offenlegungstag:

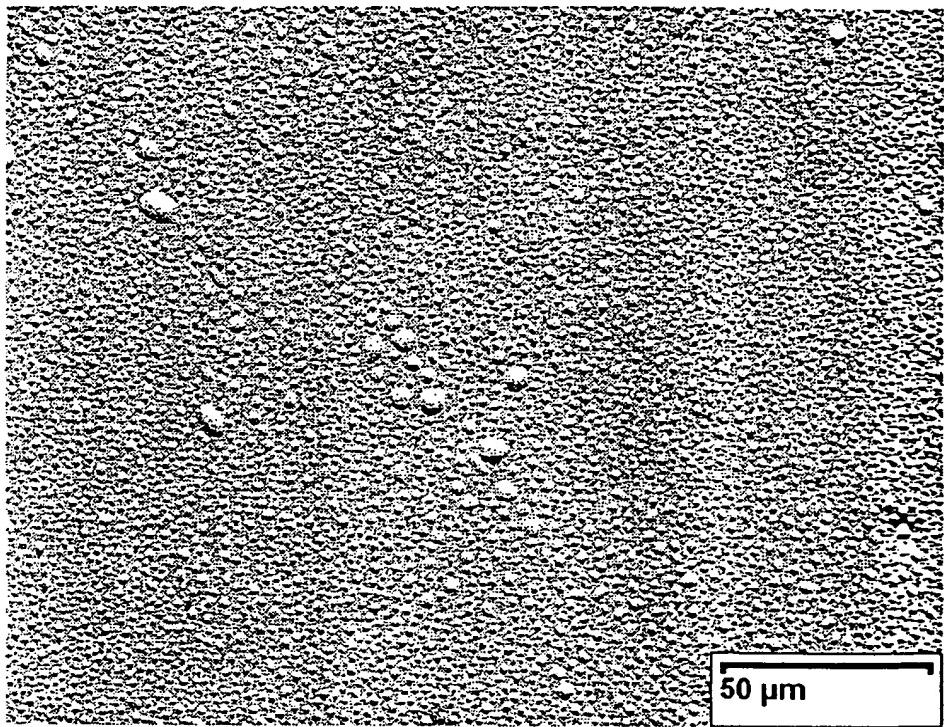
DE 199 00 492 A1

B 05 D 7/26

13. Juli 2000

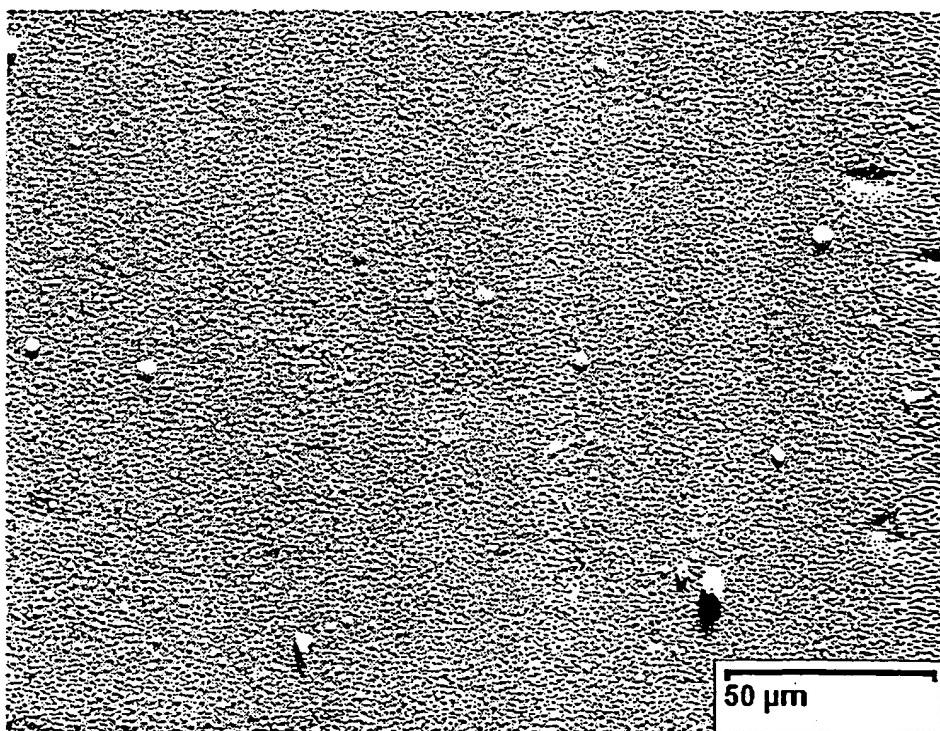


**Fig. 3**



**Fig. 4**

002 028/236



**Fig. 5**